

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—87088

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)7月20日
G 01 N 31/08 113 F 0 7349—49
G 01 N 33/26 113 E 1 6712—49 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭PONA分析法

⑮特 願 昭51—3219
⑯出 願 昭51(1976)1月16日
⑰発 明 者 松崎昭
横浜市保土ヶ谷区岩井町338
同 近藤修

小田原市城山1—10—12
⑱発 明 者 石田元治
川崎市中原区小杉町2—228
⑲出 願 人 日本石油株式会社
東京都港区西新橋一丁目3番12号
⑳代 理 人 弁理士 若林忠

明 細 書

1. 発明の名称

P O N A 分析法

2. 特許請求の範囲

パラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)及び芳香族炭化水素(A)を含む所定量の試料を溶媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて(P+N)(O)(A)を夫々分離し、前記(O)と(A)の含有比を検出した後(O)と(A)を系外に排出し、前記(P+N)をスプリッターで任意の比率に分割した後、前記分割した(P+N)をキャリアガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて(P)と(N)の含有比を検出することからなるPONA含有成分の分析方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はPONAの分析方法、殊にガソリン留分に含有せる前記成分の分析方法に関する。

従来、沸点32℃以下のガソリン等の炭化水素

留分中のパラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)および芳香族炭化水素(A)の含有量は、ASTMD1319およびD2159に定められた方法により一般に行われている。すなわち、(O)と(A)はASTMD1319(あるいはJISK2534)に定められたけい光指示無吸着法、EIA法(fluorescent indicator adsorption method)により、まず試料中のC₈以下の軽質留分(C₈ lighter)を精密蒸留(ASTM2001)によつて除去し、この蒸留釜残にけい光指示薬を加えたシリカゲルカラムクロマトグラフィーでIPAにより展開してカラム頂からけい光指示薬の展開位置で示される距離から、飽和炭化水素(P+N)、(O)および(A)の存在比を求める。これとは別に、ガスクロマトグラフィー(ASTM2427)により試料中のC₈ lighterの組成を分析し、これを先のデータに加算して、試料全体の(P+N)、(O)、(A)の存在比を求める。次に、飽和炭化水素中のPとNの比は、FIA法とは別に定めるシ

リカゲルカラムクロマトグラフィー分別法 (ASTM D2002、2003) により試料中の飽和炭化水素をまず分離分取して、これの屈折率と比重量を測定して、屈折率切片法 (ASTM D2159) から両者の存在比を求める。

以上のように、従来の PONA 分析法は、多大な労力と時間を必要とし、なおかつ手順が複雑なため、操作ミス等による誤差を生じやすく、さらにまた操作中に軽質分が蒸発揮散するなど正確かつ精度の高いデータを得ることは困難であつた。

近來ガスクロマトグラフを用いた自動 PONA 分析計が市販されているが、これは試料中の (O) を間接的に求めるために硫酸などのオレフィン吸収カラムを用いてあつて (P+N)+O をこのオレフィン吸収カラム中に通し、(O) のみを吸収除去した後 (P+N) をピーク状にして捕獲するが、こうしたオレフィン吸収カラムの劣化が (P+N) あるいは (O) の定量値に直接影響する懸点があると共に、これらを防ぐための装置の維持が大変である。

計量管 (6) で一定量計量されて多流路切換器 (7) を経て液体クロマトグラフカラム (8) に入り、このカラムで飽和炭化水素 (P+N)、オレフィン類 (O)、芳香族炭化水素 (A) にそれぞれ分離される。なお試料は注入にあつて、何らの前処理も必要としない。飽和炭化水素 (P+N) と (O) が多流路切換器 (7) を通過した時点で多流路切換器 (7) の操作により、カラム (8) を通る溶媒の流れの向きを逆にし、カラム (8) 中に残っている (A) を一挙に溶出させる。これは (A) がカラム (8) を通過するのに要する時間を節約し、短時間に溶出させるとともに、さらに溶媒の流れが順方向の場合に起こり易い微量重質成分の測定エラーも防ぐためである。こうして、溶出してきた (P+N)、(O)、(A) は液体クロマトグラフ検出器 (9) で検出される。最初に液体クロマトグラフカラム (8) を経て溶出してきた (P+N) はそのまま後のガスクロマトグラフィーにけるには共存する溶媒が多すぎるのでスプリッター (10) で所定の比率に分割し、(溶媒との (P+N) の比率ではなくスプリッ

特開昭52-87088(2)

本発明は上記欠点を克服するために液体クロマトグラフカラムとガスクロマトグラフカラムに直結したもので、正確で高精度の分析結果を甚だ短い時間で求められるもので、パラフィン類 (P)、オレフィン類 (O)、ナフテン類 (N)、芳香族炭化水素 (A) を含む所定量の試料を溶媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて (P+N)、(O)、(A) を夫々分離し、前記 (O) と (A) の含有比を検出した後 (O) と (A) を系外に排出し、前記 (P+N) をスプリッターで任意の比率に分割した後、前記分割した (P+N) をキャリヤガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて (P) と (N) の含有比を検出することからなる PONA 含有成分の分析方法が提供される。以下図面を参照しつつ一実施例を詳記する。図面は本発明方法を示す流路図である。溶媒溶器 (1) の中の溶媒はフィルター (2) を経てポンプ (3) により液体クロマトグラフカラム (8) へ送られる。途中一万試料は多流路切換器 (4) の操作により

ターにより分割される量のこと。この分割したものが所定量計量で計量管 (6) に入つた時点で多流路切換器 (7) の操作により、ガスクロマトグラフの流路に組み込まれ、ペーパライザー (4)、ガスクロマトグラフプレカラム (5) を経てガスクロマトグラフカラム (8) に導入される。ここで、(P) と (N) が炭素数別に分離され、ガスクロマトグラフ検出器 (9) にて検出、定量される。前記の (O) と (A) は多流路切換器 (7) の操作の時点で系外へ流出する。この際スプリッター (10) を経て (P+N) と共にガスクロマトグラフへ導入された液体クロマトグラフの際の溶媒はガスクロマトグラフプレカラム (5) で除去されるか又は (P)(N) の成分から分離される。

この工程中前記液体クロマトグラフ検出器 (9) で得られたクロマトグラフから適当な感度補正を加えることで試料中の (P+N)、(O) 及び (A) の含有比が求まり、ガスクロマトグラフ検出器 (9) で得られるクロマトグラフから (P) と (N) の含有比が求められて PONA の分析が完了する。

本発明の方法は上記したように、液体クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを直結し、第1の液体クロマトグラフィーで(O)と(A)の含有比を液出してこれを分析系から流出させて(P)と(N)は(P+N)の形で後段のガスクロマトグラフィーに送り、ガスクロマトグラフィーで(P)と(N)の含有比を求めるものである。従って一回の操作で之等の成分の分析ができる。従来のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによつて行なう方法とFIAの方法を組み合わせた分析では(P+N)を一貫分離回収し比重と屈折率の測定から間接的に(P)と(N)の比を求め、またこれを最後にFIA分析データと取まとめなければならぬなど極めて、煩雑であつたことに比べて本発明のこの方法は非常に操作が簡単であり、又データの信頼性も高い。又221℃以上の重質分を含む試料へ適用しても、PONA分析は、実験的に可能で、SOA分析(Sは飽和炭化水素分(P+N)を意味する)についても潤滑油留分まで分析可能である。オレフィンを含む試料についても

硫酸などのオレフィン吸収カラムにトラップさせて行なう間接法ではなく直接に(O)を定量するものでSカット等の煩雑さがなく信頼性が高い。芳香族ナフテンを夫々含む試料についても直診分析をすることができ、同じく煩雑さがなく信頼性が高く、その上全体として操作時間も短かくて済む。

更に試料注入後の多流路切換器(7)、多流路切換器(11)の操作は、試料中の各成分ピークの流出時間に合せて操作時間を設定することにより自動化することができる。また液体クロマトグラフ検出器(8)、ガスクロマトグラフ検出器(18)で得られるデータは、共通の記録計に面かせると同時に、インテグレーターあるいはその他のデータ処理システムにより、各成分含有量、つまり最終的な結果をただちに表示することも可能である。

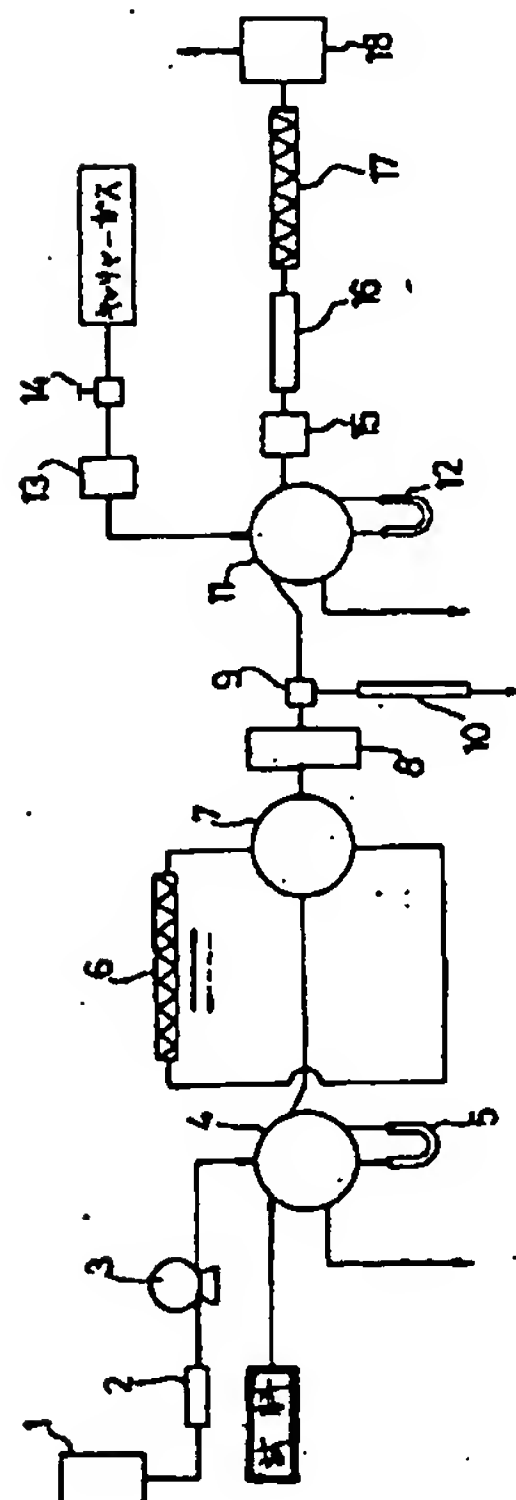
4. 図面の簡単な説明

図面は本発明実施のためのブロック図である。

- 1 ; 希釈容器 3 ; 定流量ポンプ
2 ; フィルター 4 ; 多流路切換器

- 5 ; 計量管
6 ; 液体クロマトグラフカラム
7 ; 多流路切換器
8 ; 液体クロマトグラフ検出器
9 ; スプリッター
10 ; 抵抗管
11 ; 多流路切換器
12 ; 計量管
13 ; ガスクロマトグラフ注入口
14 ; 定流量調整弁
15 ; 液体クロマトグラフ分離物ペーパライザー
16 ; ガスクロマトグラフプレカラム
17 ; ガスクロマトグラフカラム
18 ; ガスクロマトグラフ検出器

特許出願人 日本石油株式会社
代 理 人 若 林



手続補正書

昭和51年2月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和51年 特許願 第3219号
2. 発明の名称 POWA 分析法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(444) 日本石油株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目11番41号

第一興和ビル4階

氏名 弁理士(7021) 若林 忠

電話(585)1882

5. 補正命令の日付 なし (自発補正)

6. 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
(3) 代理権を証明する書面の欄

フに直」と訂正する。

(9) オ4頁20行目「途中一方」を削除する。

04 オ5頁18行目、オ7頁2行目、同3行目、
同6行目、同7行目の「クロマトグラフィー」
を「クロマトグラフ」と訂正する。

011 オ5頁18行目「かけるには」を「かけた時
は」と補正する。

04 オ6頁2行目「計量で」を削除する。

03 同9行目と10行目の間に以下の文章を挿入
する。

「スプリッター(9)がなくても、多流路切
換器(11)の操作だけでガスクロマトグラフ
カラムに送られる液体クロマトグラフィー用溶
媒と(P+N)の液を調節することも可能であ
るが、この場合には液体クロマトグラフで分離
された(P+N)の組成の一部がガスクロマト
グラフへ送られてしまう恐れがある。従つてス
プリッター(9)により組成に無関係に全体の
量を減少させることが必要である。」

04 同11行目~12行目の「クロマトグラフ」
を「クロマトグラフィー」と訂正する。

2. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する
(2) 明細書オ2頁7行目「EIA法」を「EIA
法」と訂正する。
(3) 同9行目の「C」を「沸点49℃」と訂正す
る。
(4) 同11行目「...にけい光...」を「
...はけい光...」と訂正する。
(5) 同12行目「IPA」を「イソプロピルアル
コール」と訂正する。
(6) 同13行目「これとは別に...」から19
行目「...を求める。」までを削除する。
(7) オ3頁5行目「...を求める。」の後に以
下の文章を挿入する。
「これとは別に、ガスクロマトグラフィー(
ASTMD2427)により試料中のO、lighter
の組成を分析し、これを先のデータに加算して、
試料全体の(P)、(N)、(O)、(A)の
存在比を求める。」
(8) オ4頁2行目「トグラフカラムとガスクロマトグラ
フカラムに直」を「トグラフとガスクロマトグラ

04 オ7頁13行目「収まとめ」を「取りまとめ」
と補正する。

04 オ8頁4行目「芳香族ナフテン」を「また芳
香族、ナフテン」と補正する。

07 委任状ノ通を提出する。

特許請求の範囲

パラフィン類(P)、オレフィン類(O)、ナフテン類(N)及び芳香族炭化水素(A)を含む所定量の試料を溶媒に乗せて液体クロマトグラフカラムを通過させて(P+N)(O)(A)を夫々分離し、前記(P+N)(O)(A)の含有比を検出した後前記(P+N)をスプリッターで任意の比率に分割した後、(O)と(A)を系外に排出し、前記分割した(P+N)をキャリヤガスに乗せて前記液体クロマトグラフカラムと直結せる系のガスクロマトグラフカラムを通過させて(P)と(N)の含有比を検出することからなるPONA含有成分の分析方法。